

Two-component bleaching bath concentrate

Patent Number: DE3800270

Publication date: 1989-07-20

Inventor(s): FRANK KARL DR (DE); SCHMID GERHARD (DE)

Applicant(s):: AGFA GEVAERT AG (DE)

Requested Patent: DE3800270

Application Number: DE19883800270 19880108

Priority Number(s): DE19883800270 19880108

IPC Classification: G03C7/42

EC Classification: G03C7/42, G03C5/26S5

Equivalents:

Abstract

A sufficiently stable, sufficiently concentrated bleaching bath is obtained if the essential constituents are divided into two aqueous solutions of which one contains from 1 to 3 mol/l of FeBr₃ and the other contains from 0.5 to 2 mol/l of an ammonium salt of an aminopolycarboxylic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



[Home](#) | [Search](#) | [Order](#) | [Shopping Cart](#) | [Login](#) | [Site Map](#) | [Help](#)



INPADOC Record

DE3800270A1: ZWEITEILIGES BLEICHBADKONZENTRAT

[No Image](#) | [View Cart](#)

[Add to cart:](#) [More choices...](#)

Country

DE Germany

Kind

A1 Document Laid Open (First Publication)

Inventor(s).

FRANK, KARL, DR., 5090 LEVERKUSEN, DE , Germany
SCHMID, GERHARD, 7141 OBERRIEIXINGEN, DE , Germany

Assignee(s)

AGFA-GEVAERT AG, 5090 LEVERKUSEN, DE, Germany
[News](#), [Profiles](#), [Stocks](#) and More about this company

Issued / First Dates

July 20, 1989 / Jan. 8, 1988

Application Number

DE1988003800270

IPC Class.

G03C 7/42; C07C 101/20; C01G 49/10;

ECLA Code:

none

Priority Number(s):

Jan. 8, 1988 [DE1988003800270](#)

Legal Status:

Gazette date	Code	Description (remarks)	List all possible codes for DE
Oct. 29, 1992	8130	Withdrawal	
July 20, 1989	A1	Laying open for public inspection	
Jan. 8, 1988	AE	Domestic application	

Other Abstract Info.

none

Foreign References:

(No patents reference this one)



Alternative
Searches



[Patent Number](#)



[Boolean Text](#)



[Advanced Text](#)

[Nominate this
invention
for the Gallery...](#)

Browse



[U.S. Class
by title](#)



[U.S. Class
by number](#)



[IBM Technical
Disclosure Bulletin](#)

Description

Iron-III complexes of aminopolycarboxylic acid like ethylene diamine tetraethanoic acid (EDTA), 1,3-propylene diamine tetraethanoic acid (PDTA), diethylene triamine pentaethanoic acid (DTPA) and others in the form of ammonium salts, with the addition of bromide ions, possibly nitrates and buffer substances like acetates, are usually used as active constituents in bleaching baths for processing of silver halogenide color materials. For ease of handling, the constituents necessary to produce a ready-to-use bleaching bath are formulated as a single or multiple component concentrate so that after dilution with water, possibly following prior mixing of the individual concentrates, a ready-to-use bleaching solution forms. Owing to the high solubility of the iron complex in the alkaline environment, ammonium iron EDTA is preferably handled as a concentrated, slightly alkaline solution. Such a weakly alkaline concentrate has but a limited shelf-life, especially when stored at higher temperatures, as occurs in tropical countries. Shelf-life is markedly improved, moreover, if the concentrated solution of the iron complex is acidified, preferably below a pH value of 3; solubility, however, is drastically decreased thereby, and concentrates with the required concentrations of essential constituents can no longer be produced.

Stable concentrates with adequate concentrations of the essential constituents are obtained by separating the organic portion, the complexer, from the inorganic portion, the iron salt. Heretofore for this purpose, iron chlorides, iron sulfate and iron nitrate were proposed as iron salts. Utilization of iron bromide (FeBr_3) proved unavailing due to the lability of this compound and to the fact that industrial iron bromide exists as Fe_3Br_3 ($\text{FeBr}_2 \times 2 \text{ FeBr}_3$), that is, with an iron II constituent of 33% which, through reaction with ammonium EDTA, results in an unusable bleaching bath.

It has now been found that the FeBr_3 solution is stable if it is stored in a sealed bottle. The solution, through mixing with a solution of the complexing agent in the form of the stoichiometrically neutral ammonium salt and diluting with water, results in a functional bleaching bath which has the advantage of not containing any foreign ions like chloride, sulfate or nitrate because bromide ions in any event are required for the bleaching bath.

The concentration of FeBr_3 in the concentrate is 1 to 3 mol/l. The concentration of complexing agent in the concentrate is 0.5 to 2 mol/l.

The subject matter of the invention, therefore, is a two-component bleaching bath concentrate, characterized in that one part contains an aqueous solution of 1 to 3 mol/l FeBr_3 and another part contains an aqueous solution of from 0.5 to 2 mol/l of an ammonium salt of an aminopolycarboxylic acid. EDTA, PDTA, DTPA preferably and mixtures of these aminopolycarboxylic acids are possible aminopolycarboxylic acids.

The ready-to-use bleaching bath contains the iron-III complex salt of the aminopolycarboxylic acid, preferably in an amount from 0.25 to 0.5 mol/l.

The ready-to-use bleaching bath produced from the bleaching bath concentrate is suitable for bleaching all known color photographic silver halogenide materials like color negative films, color negative paper, color reversing films, color reversing paper and direct positive materials.

It can also be used to produce bleach hardeners.

Method I

6.6 kg Fe_3O_4 (X 28.4 mol) of the magnetite type are added to 30 l 48% by weight hydrobromic acid (X 265 mol) in a 50 l glass vessel. Depending on the structure, the Fe_3O_4 dissolves almost completely with stirring within 3 – 12 hours.

Then, with stirring and external water cooling, 1.9 l 35% by weight H_2O_2 (X 22 mol) are added within one hour in such a way that the reaction temperature does not exceed 60°C. The H_2O_2 addition occurs below the liquid surface via a glass tube which if at all possible extends to the bottom of the glass vessel, thereby ensuring that only insignificant amounts of elementary bromide and oxygen escape.

Observation of the reaction solution surface (foam formation and Br_2 color) suffices for control.

The exact reaction end product is established through quantitative determination of the Fe^{2+} amount still present.

The yield is established through quantitative Fe^{3+} determination and amounts to 98 – 100%.

Method II

157.5 g (X 2.8 mol) metallic iron are added to 48% by weight hydrobromic acid (X 8.8 mol) in a three-neck flask. In function of particle size, the metal, with stirring, dissolves within 20 – 120 minutes; in the process, the temperature can rise to approximately 50–60°C. As soon as all the metal is dissolved, with stirring and external water cooling, 152 ml 35% by weight H_2O_2 (X 1.8 mol) are added within 30 – 60 minutes in such a way that the reaction temperature does not exceed 60°C. The addition of H_2O_2 occurs below the liquid surface via a glass tube as near to the bottom of the glass vessel as possible so that only insignificant amounts of elementary bromide and oxygen are released. Observation of the reaction solution surface (foam formation and Br_2 color) suffices for control.

The exact end reaction product is established through quantitative determination of the remaining Fe^{2+} amount.

The yield is established through quantitative Fe^{3+} determination and amounts to 98 – 100%.

Example I

125 ml 2.5 molar aqueous FeBr_3 solution are mixed with 500 ml water and 375 ml of an aqueous solution containing 80 g NH_4Br , 38 g NH_4OH_3 , 16.4 ml glacial acetic acid, 130 ml 25% per weight aqueous NH_3 solution and 94 g EDTA. One obtains 1 l bleaching bath generator of pH 5.7. 875 ml of this regenerator are brought up with water to a volume of 1000 ml and standardized with ammonia at pH 6.0.

With this bleaching bath, photographically exposed and developed color negative paper is bleached depending on its type.

Example II

The 2.5 molar solution of FeBr_3 was stored 4 months in a sealed polyethylene bottle at 40°C. After such storage, no trace of $\text{Fe}(\text{II})$ ions was found in the solution. A 1.56 molar solution of ammonium iron-(III) EDTA with a pH of 7.2 stored under identical conditions contained 6 g $\text{Fe}(\text{II})$ ions per liter. If a bleaching bath of identical composition as in Example I is produced from 175 ml of this stored solution after addition of 150g ammonium bromide, NH_4NO_3 , acetic glacial acid, its bringing up to a volume of 1 liter with water and standardizing with ammonia at pH 6.0, then this bleaching bath exhibits heavy reduction of the blue-green dye. Only after injection of atmospheric oxygen for oxidation of the iron-(II) ions are satisfactory results obtained.

Patent Claims

1. Two-component bleaching bath concentrate, characterized in that one part contains an aqueous solution of 1 to 3 mol/l FeBr_3 and another part contains an aqueous solution of from 0.5 to 2 mol/l of an ammonium salt of an aminopolycarboxylic acid.
2. Two-component bleaching bath concentrate in accordance with Claim 1, characterized in that ethylene diamine tetraethanoic acid, 1,3-propylene diamine tetrathanoic acid, diethylene triamine pentaethanoic acid or mixtures of these acids are used.

eof

Description

In Bleichbädern für die Verarbeitung von Silberhalogenidfarbmaterien werden üblicherweise als Wirksubstanzen die Eisen-III-komplexe von Aminopolycarbonsäuren wie Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA), 1,3- Propyldiamintetraessigsäure (PDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und anderen in Form der Ammoniumsalze unter Zusatz von Bromidionen, gegebenenfalls Nitraten und Puffersubstanzen wie Acetaten eingesetzt. Zur bequemen Handhabung werden die notwendigen Bestandteile zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Bleichbades als ein- oder mehrteiliges Konzentrat konfektioniert, so dass nach Verdünnen mit Wasser, gegebenenfalls nach vorherigem Mischen der Einzelkonzentrate eine gebrauchsfertige Bleichlösung entsteht. Ammonium-Eisen- EDTA wird wegen der hohen Löslichkeit des Eisenkomplexes im alkalischen Milieu vorzugsweise als konzentrierte schwach alkalische Lösung gehandhabt. Ein solches, schwach alkalisches Konzentrat hat nur eine beschränkte Haltbarkeit, besonders bei Lagerung bei erhöhter Temperatur, wie sie in tropischen Ländern gegeben ist. Die Haltbarkeit wird zwar deutlich verbessert, wenn die konzentrierte Lösung des Eisenkomplexes sauer gestellt wird, vorzugsweise unter einem pH-Wert von 3, allerdings wird dadurch die Löslichkeit drastisch vermindert, und Konzentrate mit den erforderlichen Wirkstoffkonzentrationen lassen sich nicht mehr herstellen.

Haltbare Konzentrate mit ausreichenden Konzentrationen an erforderlichen Wirkstoffen erhält man, indem man den organischen Teil, den Komplexbildner, von dem anorganischen Teil, dem Eisensalz, trennt. Hierzu wurden bisher als Eisensalze Eisenchloride, Eisensulfat und Eisennitrat vorgeschlagen. Die Verwendung von Eisenbromid (FeBr_3) scheiterte an der Unbeständigkeit dieser Verbindung und daran, dass technisches Eisenbromid als Fe_3Br_8 vorliegt ($\text{FeBr}_2 \times 2 \text{FeBr}_3$), also mit einem Eisen-II-Anteil von 33%, der durch Umsetzung mit Ammonium-EDTA zu einem unbrauchbaren Bleichbad führt.

Es wurde nun gefunden, dass die FeBr_3 -Lösung stabil ist, wenn man sie in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Die Lösung ergibt durch Mischen mit einer Lösung des Komplexbildners in Form des stöchiometrisch neutralen Ammoniumsalzes und Verdünnen mit Wasser ein funktionsfähiges Bleichbad, das den Vorteil hat, keine Fremdionen wie Chlorid, Sulfat oder Nitrat zu enthalten, da Bromidionen ohnehin für das Bleichbad erforderlich sind.

Die Konzentration an FeBr_3 im Konzentrat beträgt 1 bis 3 Mol/l. Die Konzentration an Komplexbildner im Konzentrat beträgt 0,5 bis 2 Mol/l.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein zweiteiliges Bleichbadkonzentrat, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil eine wässrige Lösung von 1 bis 3 Mol/l FeBr_3 und ein anderer Teil eine wässrige Lösung des von 0,5 bis 2 Mol/l eines Ammoniumsalzes einer Aminopolycarbonsäure enthält. Als Aminopolycarbonsäuren kommen vorzugsweise EDTA, PDTA, DTPA und Mischungen dieser Aminopolycarbonsäuren in Frage.

Das gebrauchsfertige Bleichbad enthält das Eisen-III- Komplexsalz der Aminopolycarbonsäure vorzugsweise in einer Menge von 0,25 bis 0,5 Mol/l.

Das aus dem erfindungsgemäßen Bleichbadkonzentrat hergestellte gebrauchsfertige Bleichbad eignet sich zum Bleichen aller bekannten farbfotografischen Silberhalogenid- Materialien, wie Colornegativfilmen, Colornegativpapier, Colorumkehrfilmen, Colorumkehrpapier und Direktpositivmaterialien.

Es kann auch zur Herstellung von Bleichfixierbädern eingesetzt werden.

Verfahren I

In einer 50 l Glasbirne werden 6,6 kg Fe_3O_4 (@28,4 Mol) vom Typ des Magnetit zu 30 l 48gew.-%iger Bromwasserstoffsäure @265 Mol) zugegeben. Abhängig von der Struktur löst sich das Fe_3O_4 unter Röhren innerhalb von 3-12 Stunden nahezu vollständig auf.

Dann werden unter Röhren und äusserer Wasserkühlung 1,9 l 35gew.-%ige H_2O_2 (@22 Mol) innerhalb einer Stunde so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 60 DEG C nicht übersteigt. Die H_2O_2 -Zugabe erfolgt unter die Flüssigkeitsoberfläche über ein Glasrohr, das möglichst bis zum Boden der Glasbirne reicht. Dadurch wird erreicht, dass nur unwesentliche Mengen an elementarem Brom und Sauerstoff entweichen.

Zur Kontrolle genügt die Beobachtung der Oberfläche der Reaktionslösung (Schaumbildung und Br2-Farbe).

Der exakte Reaktionsendpunkt wird durch quantitative Bestimmung der noch vorhandenen Fe<2+>-Menge ermittelt.

Die Ausbeute wird durch quantitative Bestimmung von Fe<3+> ermittelt und beträgt 98-100%.

Verfahren II

In einem Dreihalskolben werden 157,5 g (@2,8 Mol) metallisches Eisen zu 48gew.-%iger Bromwasserstoffsäure (@8,8 Mol) gegeben. In Abhängigkeit von der Teilchengröße löst sich das Metall unter Röhren innerhalb 20-120 Minuten auf, die Temperatur kann dabei auf ca. 50-60 DEG C ansteigen. Sobald alles Metall aufgelöst ist, werden unter Röhren und äusserer Wasserkühlung 152 ml 35gew.-%ige H₂O₂ (@1,8 Mol) innerhalb von etwa 30-60 Min. so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 60 DEG C nicht übersteigt. Die H₂O₂-Zugabe erfolgt mittels eines Glasrohres unter der Flüssigkeitsoberfläche möglichst nahe am Boden des Reaktionsgefäßes, damit nur unwesentliche Mengen an elementarem Brom und Sauerstoff freiwerden. Zur Kontrolle genügt die Beobachtung der Oberfläche der Reaktionslösung (Schaumbildung und Br₂-Farbe).

Der exakte Reaktionsendpunkt kann durch quantitative Bestimmung der verbleibende Fe<2+>-Menge ermittelt werden.

Die Ausbeute wird durch quantitative Bestimmung von Fe<3+> ermittelt und beträgt 98-100%.

Beispiel 1

125 ml 2,5-molare wässrige FeBr₃-Lösung werden mit 500 ml Wasser und 375 ml einer wässrigen Lösung, die 80 g NH₄Br, 38 g NH₄NO₃, 16,4 ml Eisessig, 130 ml 25gew.-%ige wässrige NH₃-Lösung und 94 g EDTA enthält, gemischt. Man erhält 1 l Bleichbadregenerator von pH 5,7. 875 ml dieses Regenerators werden mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und mit Ammoniak auf pH 6,0 gestellt.

Mit diesem Bleichbad wird bildmäßig belichtetes und entwickeltes Colornegativpapier typgemäß gebleicht.

Beispiel 2

Die 2,5-molare Lösung von FeBr₃ wurde in einer verschlossenen Polyethylenflasche 4 Monate bei 40 DEG C aufbewahrt. Nach dieser Lagerung wurde in der Lösung keine Spur von Fe(II)-ionen gefunden. Eine unter gleichen Bedingungen gelagerte 1,56-molare Lösung von Ammoniumeisen- (III) EDTA von pH 7,2 enthielt 6 g Fe(II)-ionen pro Liter. Wird aus 175 ml dieser gelagerten Lösung nach Zusatz von 150 g Ammoniumbromid, NH₄NO₃, Eisessig, Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter und Einstellen mit Ammoniak auf pH 6,0 ein Bleichbad gleicher Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hergestellt, so zeigt dieses Bleichbad eine starke Reduktion des Blaugrünfarbstoffes. Erst nach Einblasen von Luftsauerstoff zur Oxidation der Eisen- (II)-ionen werden einwandfreie Ergebnisse erhalten.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Claims

1. Zweiteiliges Bleichbadkonzentrat, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil eine wässrige Lösung von 1 bis 3 Mol/l FeBr₃ und ein anderer Teil eine wässrige Lösung von 0,5 bis 2 Mol/l eines Ammoniumsalzes einer Aminopolycarbonsäure enthält.
2. Zweiteiliges Bleichbadkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminopolycarbonsäure Ethylendiamintetraessigsäure, 1,3-Propyldiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Mischungen dieser Säuren verwendet werden.

Data supplied from the esp@cenet database - I2